



JP5140815

Biblio

Page 1

Drawing

esp@cenet



## METHOD FOR DRAWING ACRYLIC YARN IN BATH

Patent Number: JP5140815  
Publication date: 1993-06-08  
Inventor(s): HIRATA TOSHIAKI; others: 04  
Applicant(s): TORAY IND INC  
Requested Patent: ☐ JP5140815  
Application Number: JP19910307787 19911122  
Priority Number(s):  
IPC Classification: D01F6/18; D01F9/22; D02J1/22  
EC Classification:  
Equivalents: JP2875667B2

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain acrylic yarn capable of producing high-quality carbon fiber in high productivity by spinning a solution of acrylonitrile-based polymer and thereafter drawing the undrawn yarn having a specific yarn density index in a bath to obtain thick yarn or high-density yarn similarly and stably while vibrating the yarn under a specific condition.

**CONSTITUTION:** An acrylonitrile-based polymer (e.g. copolymer of 99.5mol% acrylonitrile and 0.5mol% itaconic acid) is dissolved in dimethyl sulfoxide to give a spinning dope, which is spun from a spinneret into a coagulating bath comprising a dimethyl sulfoxide and water to give coagulated yarn 3. The coagulated yarn 3 is washed with hot water to give yarn having a yarn density index M shown by the formula  $M = (\text{substantial total denier [d] based on 1 yarn to be drawn in bath}) / (\text{yarn width [mm] based on 1 yarn})$  of  $\geq 2,000$ , which is introduced to a drawing bath 1 charged with a drawing solution 2, vibrated by a guide bar 6 connected to an oscillator 7 at 1-1,000Hz frequency and 0.1-50nm vibration amplitude and drawn to give the objective yarn such as raw material for carbon fiber.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-140815

(43) 公開日 平成5年(1993)6月8日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/18	Z	7199-3B		
	E	7199-3B		
9/22		7199-3B		
D 0 2 J 1/22	L			
	3 0 1 B			

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-307787	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)11月22日	(72) 発明者	平田 利明 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内
		(72) 発明者	山崎 潤 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内
		(72) 発明者	木林 真 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

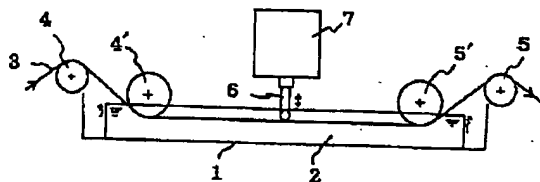
(54) 【発明の名称】 アクリル系糸条の浴中延伸方法

(57) 【要約】

【構成】主としてアクリロニトリルからなるアクリル系重合体の溶液を紡糸後、下記に示す糸条密度指数Mが2000以上の糸条を浴中で延伸する浴中延伸において、周波数1Hz以上1000Hz以下、かつ振幅0.1mm以上50mm以下で該糸条を振動させることを特徴とするアクリル系糸条の浴中延伸方法。

$M = (\text{浴中延伸に供される1糸条当りの実質トータルデニール [d]}) / (1 \text{ 糸条当り糸幅 [mm]})$

【効果】本発明の方法により、均一に安定して太糸条、高密度の糸条を浴中延伸処理できることから、設備生産性を飛躍的に向上させることができ、高品質・高性能の炭素繊維を低原価で製造することが可能となり、その産業上の効果は極めて大きい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】主としてアクリロニトリルからなるアクリル系重合体の溶液を紡糸後、下記に示す糸条密度指数Mが2000以上の糸条を浴中で延伸する浴中延伸において、周波数1Hz以上1000Hz以下、かつ振幅0.1mm以上50mm以下で該糸条を振動させることを特徴とするアクリル系糸条の浴中延伸方法。

$M = (\text{浴中延伸に供される1糸条当りの実質トータルデニール} [d]) / (1 \text{ 糸条当り糸幅} [\text{mm}])$

【請求項2】糸条を構成する単糸の数が4000以上であることを特徴とする請求項1記載のアクリル系糸条の浴中延伸方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアクリル系糸条の浴中延伸方法、さらに詳しくは、高い生産性で延伸することが可能なアクリル系糸条の浴中延伸方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、性能の優れた炭素繊維を得るために、原糸（プリカーサ）であるポリアクリロニトリル系繊維に関する多くの改善技術が開示されている。炭素繊維は、その前駆体であるポリアクリロニトリル系繊維を紡糸する製糸工程、200～400℃の空気雰囲気中で該繊維を加熱焼成して酸化繊維に転換する耐炎化工程、窒素・ヘリウム・アルゴン等の不活性雰囲気中でさらに300～2500℃に加熱して炭化する炭化工程（耐炎化工程と炭化工程を合わせて焼成工程と呼ぶ）を経ることで得られ、複合材料用強化繊維として航空・宇宙用途やスポーツ用途、一般産業用途などに幅広く利用されている。

【0003】これら炭素繊維の用途の中で、一般産業分野への用途拡大の要求に応えるためには、製造原価を軽減して、廉価な炭素繊維を提供することが最も重要である。製造原価を低減させるため、設備生産性の向上すなわち単位設備当たりの生産量を増大させることを狙って、処理する糸条を太く（太糸条化）するとともに、処理する糸条が延伸装置において占有する幅を狭く（高密度化）すると、次のような問題点が生じるのであった。

【0004】糸条単位を太糸条化あるいは高密度化すると、製糸工程の浴中延伸工程において、糸条内部への溶液浸透性が悪くなり、そして昇温の際には各単繊維に熱が伝わりにくくなる。そのため、単糸間接着の発生、延伸性の低下、毛羽や断糸あるいは水洗不足といった問題が発生し、工程通過性が低下する。また、次の焼成工程においても断糸や毛羽の発生が起こるようになり、工程通過性が低下するとともに、得られる炭素繊維の物性も低下する。

【0005】浴中延伸工程での熱水延伸を安定に行う手段として、特開昭50-154531号公報で多段延伸

法が提案されている。しかしながら、太糸条、高密度の糸条の延伸に採用しても、糸条内部への溶液浸透性は悪く、単糸間接着の発生は抑制できず工程通過性が低下し、また得られる繊維物性も十分でなく、満足な延伸処理を行なうことはできなかった。

【0006】また、特開昭64-85306号公報には、延伸のために張力が高くなることで互いに接触状態にある繊維束を、方向転換ガイドから溶液を噴出させることによりほぐすことで、単糸間接着を防止する技術が提案されている。しかしながら、太糸条の場合には、方向転換ガイドにかかる糸条の張力が大きくなり、糸束内部の単糸が相互に拘束されてしまう。そのため、溶液が糸条の内部に浸透しにくく、単糸間接着を防止することができない、また十分な延伸ができず物性の良好な繊維を得ることができなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、太糸条、高密度の糸条を浴中延伸する工程において、前記したような問題点を解消できるアクリル系糸条の浴中延伸方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、主としてアクリロニトリルからなるアクリル系重合体の溶液を紡糸後、下記に示す糸条密度指数Mが2000以上の糸条を浴中で延伸する浴中延伸において、周波数1Hz以上1000Hz以下、かつ振幅0.1mm以上50mm以下で該糸条を振動させることを特徴とするアクリル系糸条の浴中延伸方法

$M = (\text{浴中延伸に供される1糸条当りの実質トータルデニール} [d]) / (1 \text{ 糸条当り糸幅} [\text{mm}])$

によって達成することができる。

【0009】以下、詳細に本発明を説明する。本発明に使用するアクリル系重合体は、主としてアクリロニトリルからなる重合体であって、具体的にはアクリロニトリル90重量%以上からなる重合体であり、10重量%以内で他のモノマーと共重合されていてもよい。モノマーとしてはアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸等、及びそれらのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル等のアルキルエステル、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、あるいはアリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸等及びそれらのアルカリ金属塩、などをあげることができるが、特に限定されるものではない。モノマーの量が10重量%を超えると、最終的に得られる炭素繊維の物性が低下するので好ましくない。アクリル系重合体は通常の乳化重合、塊状重合、溶液重合等の重合法を用いて重合される。

【0010】該アクリル系重合体と、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、硝酸、ロダンソーダ水溶液等とからなる重合体溶液を紡

糸原液として、通常の湿式紡糸法、乾湿式紡糸法によって紡糸し、アクリル系繊維を得ることができる。

【0011】設備生産性を向上させる目的から、下記の式で定義される糸条密度指数Mが2000d/mm以上、好ましくは3000d/mm以上である場合に本発明が効果的に適用できる。また、該糸条を構成する単糸の数が、4000以上であることが好ましく、6000以上であれば生産性向上効果がさらに大きくなるのでより好ましい。

$M = (\text{浴中延伸に供される1糸条当りの実質トータルデニール [d]}) / (1 \text{ 糸条当り糸幅 [mm]})$

ここで1糸条当りの実質トータルデニールとは、溶液で膨潤した状態の糸条のデニールではなく、アクリル系重合体のみからなる糸条としてのデニールであって、糸条を構成する単糸デニールに糸条を構成する単糸の数を乗じた数である。また、1糸条当りの糸幅とは、浴中延伸工程において延伸に供される該1糸条の占める糸幅のことであり、浴中延伸におけるフィードローラー上において1糸条が占める糸幅から求められる。

【0012】糸条密度指数Mが2000未満の場合には、本発明を用いなくても前記したような浴中延伸工程での単糸間接着はさほど顕著ではないが、設備生産性を向上させることができないので好ましくない。

【0013】なお、複数の浴槽を用いて浴中延伸する場合には、最初の延伸浴槽に供される1糸条当りの実質トータルデニールとフィードローラー上において1糸条が占める糸幅から求められる糸条密度指数Mが2000以上であればよい。

【0014】本発明で最も特徴的な点は、浴中で糸条を延伸する際において、特定の条件で該糸条を浴中で振動させることにある。糸条に強制的に振動を与える方法としては特に限定されないが、例えば往復運動をしているガイドバーを糸条の走行方向に直角に接触させる方法が一例として挙げられる。往復運動をするガイドバーとは、例えば電磁式あるいはエア式の加振器にガイドバーを接続することによって構成されているものである。この場合、該ガイドバーは溶液中で糸条に直接接触するので、材質は腐蝕しにくく、かつ処理糸条との摩擦に耐えるステンレス材などが好ましい。また、処理糸条との接触面は、処理糸条表面のキズ防止の点から、表面最大粗度が7μm以下、より好ましくは4μm以下、さらに好ましくは1μm以下の、鏡面または梨地仕上げであるのが好ましい。

【0015】図1は、振動を与える方法としてガイドバーを採用した場合の本発明の一実施例に係る概略図である。被処理糸条3は、フィードローラー群4、4'を介して熱水延伸浴1中に導かれ、ドロローラー5'とフィードローラー4'との速度差により延伸される。浴液2中にはガイドバー6があり、加振源である加振器7によって加振される。そして、このガイドバー6が走行糸

条3と直角に接触し、溶液中で糸条を振動させるのである。

【0016】糸条は、フィードローラーの前、浴中、ドロローラー後、浴間などの位置に設けられた糸道ガイドを用いて糸幅が規制されている。また、延伸工程の前に行なわれる水洗工程における水洗浴中、浴間等の位置に、糸道ガイドを設けることによっても糸幅を規制することができる。

【0017】また、複数の浴からなる浴中延伸工程において、各浴中の糸幅が広がる場合には、浴中に例えば図2に示したような棒状の糸道ガイド8を設けることで、糸幅を規制することができ、必要に応じて全浴中に糸道ガイドを設けることで糸幅を規制することができる。

【0018】糸条密度指数Mは、図1の場合、フィードローラー4（または4'）に供される1糸条当りの実質トータルデニールと、該1糸条がフィードローラー4（または4'）上において占める糸幅から求められる。

【0019】糸条に与える振動の周波数は、1Hz以上1000Hz以下である。1Hz未満では、振動の作用が不均一となり部分的に単糸間接着が発生するようになるので好ましくない。1000Hzを越えるようになると、振動速度に糸条振動が追従できなくなり、実質的に糸条を振動させることができなくなる。また、装置の都合上、振動の周波数が高くなるほど振幅を小さくせざるを得ず、十分な振動を付与できなくなり、単糸間接着の防止効果は小さくなるので好ましくない。振動の周波数が5Hz以上500Hz以下であることは、より好ましい。

【0020】振動の全振幅は0.1mm以上50mm以下である。0.1mm未満では、糸条内部への溶液浸透効果が小さくなり好ましくない。50mmを越えるようになると、糸条へのダメージが大きくなり糸切れを起こすようになって工程通過性が悪くなるし、また得られる繊維の物性が低下するようになるので好ましくない。振動の全振幅が1mm以上30mm以下であると、より好ましい。

【0021】図2は、本発明の他の実施例に係る概略図である。図2に示したように、ラダー状のフリーローラー9を浴中に設け、浴中で走行する糸条に接触せしめ、糸条の走行に伴って自由回転するフリーローラーのラダー部分9'を周期的に糸条に衝突せしめることによっても、糸条に振動を付与することができ、前記したガイドバーと同様の効果を得ることができる。また、フリーローラーはラダー状でなくとも、多角形のものであっても同様の効果を得ることができる。

【0022】一方、本発明の浴中延伸において、延伸に関与するローラーの数を少なくする方が、延伸張力による延伸ローラーへの圧着から起こり得る単糸間接着を回避できるので、より好ましい。また、複数の浴で延伸処理する場合、浴と浴の間のローラーは、一般的な駆動方式

よりも非駆動方式（フリー回転方式）を採用する方が、延伸張力を均一化することができ、本発明の浴中延伸方法の効果をより顕著に得ることができるので好ましい。

#### 【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例中に示す浴中延伸系の接着判定は、油剤付与前の膨潤糸を約5mmに切断しノイゲンSSの0.1重量%水溶液に分散させ、スタラーで60rpmで1分間攪拌後、黒色ろ紙でろ過し、接着状態を5段階で視感判定した。接着の全く認められない状態を1級、ほとんどの単糸が接着している状態を5級とした。4級以上の場合、工程通過性が阻害されたり炭素繊維の物性を低下させるなどの問題が生じる。

#### 【0024】実施例1～7、比較例1～4

アクリロニトリル99.5モル%、イタコン酸0.5モル%からなるアクリル系重合体（固有粘度 $[\eta]=1.80$ ）を20重量%含むジメチルスルホキシド（DMSO）溶液を紡糸原液として、DMSOと水から構成され\*

\*る凝固浴中に、24000Hの口金から紡出し、単糸の実質デニールが12dで24000フィラメントの凝固糸（実質トータルデニール：288000d）を得た。

【0025】この凝固糸を熱水中で水洗し、ついで、5槽からなる浴中延伸工程に導き、90℃の熱水中で合計5倍の延伸を行なった。

【0026】延伸の際、図1に示すようにエア式の加振器に接続したガイドバーを、延伸浴中で走行糸条に直角に接触させながら表1に示した条件で振動させ、延伸を行なった。この時、図示はしていないが、水洗工程の水洗浴中に棒状の糸道ガイドを用いて、浴中延伸工程に入る糸条の糸幅を規制することでフィードローラー4上の糸幅を変え、浴中延伸工程での糸条密度指数Mを表1に示したように変更した。こうして延伸した糸条を膨潤状態のまま採取し、前述の方法で単糸間接着を測定し、その結果を表1に併記した。

#### 【0027】

#### 【表1】

	糸条密度M [d/mm]	糸 幅 [mm]	周波数 [Hz]	振 幅 [mm]	接着判定 [級]
実施例1	4110	70	1	50	3
実施例2	4110	70	5	30	3
実施例3	4110	70	20	10	2
実施例4	4110	70	20	5	2
実施例5	4110	70	50	2	2
実施例6	4110	70	500	1	3
実施例7	4110	70	1000	0.5	3
比較例1	1800	160	—	—	2
比較例2	4110	70	—	—	5
比較例3	4110	70	2000	0.1	5
比較例4	4110	70	20	100	—

【0028】本発明の範囲である実施例1～7は、糸条密度が高い状態でも単糸間接着を起こすことなく、安定して均一に延伸処理を行なうことが可能となり、高い設備生産性を有しながら、高品質のアクリル系糸条を得ることができた。それに対し、糸条を規制しない状態（比較例1）では単糸間接着に問題はないが、設備生産性を向上させることができないので、低原価で製造することができず好ましくない。また、単に糸幅を狭め糸条密度を高くするだけでは、単糸間接着が起り、ほとんどの単糸が接着していた（比較例2）。振動の周波数が本発明の範囲を越えたところでは、本発明の効果が顕著では

なく、単糸間接着が起るので好ましくない（比較例3）。振動の振幅が本発明の範囲を越えたところでは、糸切れが頻発し安定して延伸処理を行なうことができなかった（比較例4）。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明の方法は、太糸条、高密度の糸条を浴中延伸処理するにおいて、浴中で処理糸条を一定条件下で積極的に振動させることにより、糸束内部まで浴液の浸透性を高め、また、加熱の際には各単糸の昇温を均一にすることができる。そのため、単糸間接着が起らず、斑のない良好な延伸処理を行なうことができる。

また、すでに接着を起こしている単糸どうしがあつたとしても、振動によりそれを分離する効果もあるため、優れた延伸性、工程通過性を有する。さらに、本発明の方法により、均一に安定して太糸条、高密度の糸条を浴中延伸処理できることから、設備生産性を飛躍的に向上させることができ、高品質・高性能の炭素繊維を低原価で製造することが可能となり、その産業上の効果は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

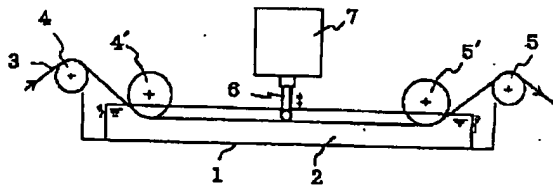
【図1】本発明の一実施例に係る概略図である。

【図2】本発明の他の実施例に係る概略図である。

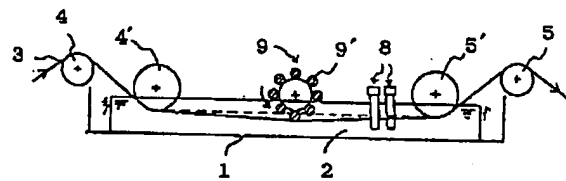
【符号の説明】

- 1：延伸浴  
2：延伸浴液  
3：被処理糸条  
4、4'：フィードローラー群  
5、5'：ドローローラー群  
6：ガイドバー  
7：加振器  
8：糸道ガイド  
10 9：ラダー状のフリーローラー  
9'（斜線部分）：ラダー部分

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 奥田 章

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

(72)発明者 猿山 秀夫

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内